ANSWER 12 OF 33 HOA COPYRIGHT 2001 ACS **∴**€ × Full-text AN 117:16907 HCA Aromatic nonlinear optical material containing carboxylic acid and urea derivative Takeya, Yutaka Teljin Itol, Japan IN PA Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp. CODEN: JKXXAF Patent DT Japanese LA APPLICATION NO. DATE FAN.CNT 1 KIND DATE -----PATENT NO. -----19900601 JP 1990-141598 JP 04036731 A2 19920206 The material consists of an urea deriv. and a carboxylic acid MARPAT 117:16907 OS XX1Z(CH:CH)nCH:C(CO2H)CN (n = 0, 1, 2; Z = C5-14 arom. group; X, X1 = R10, NR2R3, SR4, CN, NO2, CO2R5, OCCR6, CONR7R8, N(R9)COR10, R11; R1-11 = C1-8 hydrocarbon group, H). A material contg. 2-cyano-5-(4-methoxyphenyl)-2,4-

pentadienoic acid and 1,1-dimethylurea showed high 2nd harmonic

generation.



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

11) Publication number 04036731 A

43) Date of publication of application. 06 . 02 . 92

(51) Int OI

G02F 1/35 // C09K 9/02

(21) Application number: 02141598

(71) Applicant

TEIJIN LTD

(22) Date of filing 01.06.90

1 (72) Inventor.

TAKEYA YUTAKA

(54) NOVEL AROMATIC NONLINEAR OPTICAL MATERIAL

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To utilize the above material as an optical bistable element and switching element by forming a solid soln, of various kinds of carboxylic acids contg. cyano groups and urea deriv. without having inversion symmetry

CONSTITUTION This arom, org. nonlinear optical material consists of the solid soln of the carboxylic acids expressed by general formula (I) and the urea deriv. In the formula (I), Ar denotes 5 to 14C arom. group. In the formula (I), \bar{X} and \bar{Y} are a hydrocarbon group. The substituents exclusive of a hydrogen atom exist preferably in a -CH=CH- group, p- position or oposition if either of X and Y is the hydrogen atom. The substituents exist preferably in p-position or oposition if both of X and Y are the exclusive of hydrogen atoms. This solid soln, is preferably formed of the carboxylic acids and the urea deriv, at 1:5 to 5:1 molar ratio. The resulted solid soln has the form of a crystal, has excellent moldability, can be shaped to various kinds of elements and is applicable to a nonlinear optical application field.

X = A r = (OH = CH), = CH = C CN + - + + 111

⑩ 日本 国特許庁(JP)

① 特許出願公開

® 公開特許公報(A) 平4-36731

ூInt. CL ⁵

識別記号

庁内整理番号

6公開 平成4年(1992)2月6日

G 02 F 1/35 // C 09 K 9/02

5 0 4 Z

7246-2K 8930-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

会発明の名称

新規な芳香族系非線形光学材料

②特 顧 平2-141598

岡出 顧 平2(1990)6月1日

@発明者 竹谷

豊 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研

究センター内

⑩出 願 人 帝 人 株 式 会 社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

例代 理 人 弁理士 白井 重隆

明細書

1. 発明の名称

新規な芳香族系非線形光学材料

- 2. 特許請求の範囲
- (1)下記一般式(1)

(式中、nは0、1または2を、Arは炭素数5~14の芳香族基を、XおよびYは同一もしくは異なり、R, −○−で表される基、

- N (F :) R : で表されるアミノ基、 ·· S R ↓ で表される基、シアノ基、ニトロ基、 · C O O R s 、 - O C O R 。で表されるエステル基。

ーCON(R。) R。、一ド(R。) CO Rioで表されるアミド基、一Riiで表される炭化水栗基からなる群から選ばれる官能基を表し、ここでRii は同一または異なり、炭素数1~8の炭化水素基、または水素原子を表す)

で表されるカルボン酸と、尿素誘導体との固溶体

からなることを特徴とする新規な芳香族系非線形 光学材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、非線形光学材料に関し、さらに詳細 には大きな二次の非線形光学物性を有する有段芳 香族系材料に関する。

〔従来の技術〕

非線形光学効果とは、例えばレーザ光のような 強い光電場を物質に印加した場合、その物質の電 気分極応答が印加電界の大きさの単に一次に比例 する関係から、印加電場の大きさの二次以上の高 次の効果が表れることをいう。

二次の非線形光学効果には、入射光の波長を1/2の波長変換する第2高調波発生、1種類の波長の光を3種類の光に変換させるパラノトリック発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二次光混合などがある。これらの諸特性から、非線形光学効果を有する材料は、招乗的には、光データ処理、情報処理または光通信

システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あるいは光信号復算処理に用いられる光双安 定案子、光スイッチなどの素子として使用される 可能性がある。一般に、この分野においては しているが、無機材料が研究検討され ているが、無機材料は、その性能指数があること で答連度が小さい、安定性が低いない。 定(ない、吸湿性が大きい、安定性が低いなきない。 発点から所質の光学素子を形成するのに次きな器 難を伴う欠点があった。

近年、これらの無機材料に対して、有機材料の 検討が盛んに試みられるようになってきた。

これは、有機物の応答が主として、 π 電子系の 分極に準拠するので、非線形光学効果が大きく、 かつ応答速度も大きいためであることが確かめられ、報告されているからである。例えば、エイシ ーエス・シンボジウムシリーズ、 2 3 3 巻 (A C S Symposium Series 第2 3 3 巻、 1 9 8 3)に数多くの報告例がなされている。

ルボキシル基、シアノ基のごと〈電子吸引性の大きい基と、さらにベンゼン環に種々の置換基を導入することで分子分極を増大させた化合物は、環内の電子配置の移動効果の結果、大きな非線形性が期待されるが、実際にはその分子分極の大きさのために反転対称中心を有する構造となり、第 2 高調波の発生が観測されないことが多い。

一般に、結晶構造を制御することは、困難な技術であり、特に対称中心を崩すような結晶系を作成するのは難しい。

この困難を克服するために、本発明者は、先に 光学活性のキラル構造を利用する発明を出願し (特願昭 3 三 7 3 0 3 0 号明細書、特願昭 6 3 - 7 2 0 3 2 1 号明細書)、分子レベルでの非線 形感受率をそのまま結晶構造に発現させることに 成功している。

第2高調波を発生する化合物として、非対称中心の結晶構造を上る保業がある。ところが、尿素は、その分子構造から容易に判断できるように共役系が存在しないために大きい非線形光学性能を

本発明で問題とするこのの非線形光学特性は、 3階のデンノルであるので、分子または結晶で対象中心が存在すると顕在化しない。この理由のために、有機物では、分子のレベルでは大きな例を変革を有していても、固体化、結晶化の分野では、大きい非線形態要率を発現される時間では、対象のにより安定な中心に発展のある構造が優先的に形成され、このために光光のある。 まれたいう問題があった。

一般に 第2番調放発生能は、分子内でのお扱い が大きく かつそのな極のお妻に共役長さが大きくなな優に共役長さが光光を長は、長波をした、大きののはなが、大きのではない。 2歳長に対応することが起こる。その際、全生損のでは、最近に対応を吸収した。 3番3番のに変性、あるの変化するのには、単級のは、まり燃焼することは有利でないことが多い。

例えば、下記一般式(1)で表されるようなカ

発現することは本質的に困難となる。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は、種々の非線形光学素子のための二次 の非線形発生能を増大させた、反転対称性のない 結晶性化合物を提供することを目的とする。

(課題解決のための手段)

本発明は、下記一般式(1)

(気中、nは3、1または2を、Arは炭素数5~140芳香族基を、XおよびYは同一も1ぐは異なり、R. - ○-で表される程、

ート(日) R ・で表されるアミノ基、一SF↓ で表される基、シアノ基、ニトロ基、一〇〇〇 R 。、 - ○○○R ・で表されるエステル第

一〇コパ「R・1 R・1 P・1 COR10で 表されるアミド基、ドR川で表される炭化水素基 からなる群から選ばれる官能基を表し、ここで 日 ~2 は同一もしくは異なり、収素数1~3 の其化水素基、または水素原子を表す。で表されるカルボン酸と、尿素誘導体との固溶体からなることを特徴とする新規な芳香族系非線形光学材料である。

一般式(1)において、ATは炭素数5~14 の芳香族基を示す。このATとしては、例えばピリジン、ベンゼン、ピコェニル、インデン・ナフ タレ・・ピコェニレン、アセナフモレイ、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、ベングラン、ベングチオフェン、インドール、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、キサンテンから誘導される基を好ることができる。なかでも、ベンゼンまたはナフタレンから誘導される基が好ましい。

また、一般式(1)において、XおよびYは前 記基を示すが、例えばメトキッ基、エトキシ基、 nープロポキッ基、nープトキシ基などのアルコ キッ基、フェノキシ基などのアリロキシ基;アミ ノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、 ジメチルアミノ基、ジェチルアミノ基、ジョー 一〇〇〇R。で表されるエステル茎;AIの芳香 族基から誘導されるカルボン酸のアンモニアとの アミド茎、メチルマミド茎、エチルアミド茎、ジ メチルマミド茎、ジエチルマミド茎、プロピルア ミド茎、ジプロピルアミド基、ブチルアミド若、 ジブチルマミド茎、アニリド器のような

一CON(R-) R。で表されるアミド基:ホルミルアミド基、アセチルアミド基、プロピオニルアミド基、マチリルアミド基、ベングイルアミド

基のようなーN(R。) COR ioで表されるアミ ド基 ; あるいはメチル基、エチル基、 n - プロピ ル基、n-ブチル基、n-ペンチル基のような炭 化水素基が挙げられ、好適にはメトキシ基、エト キシ基、n-ブロポキシ基などのアルコキシ基: フェノキン基などのアリーロキシ基;マミノ荟。 モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基ージメ チルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチル アミノ基・アニリノ基などのアミノ基;メチルチ オ基、エチルチオ基などのアルキルチオ基: フェ ニルキオ基などのアリールチオ基:シア/基;ニ トロ基:ATの芳香族基から誘導されるカルボン 酸の1チルエステル茶、エチルエステル葉、フェ ニルエフテル茶のような一COOR。で表される エフテル茶,アセチルオキシ茎、プロピオニルオ キシ鏊、ペンプイルオキシ鏊のような、OCOR。 で表されるエステル基。Arの芳香族基から誘導 されるカルボン酸のアンモニアとのアミド薬。メ チルアミド茶、エチルアミド茶、ジメチルアミド 茶、アニリド基のような一CON(R))PLで

表されるアミド茎;ホルミルアミド茎、アセチルアミド基、ベンプイルアミド茎のような

-N(R。)CORioで表されるアミド基;あるいはメチル基、エチル基、ロープロピル基のような炭化水素基である。

また、一般式(I)において、XおよびYのいずれかが水素原子の場合、水素原子以外の置機基は一CH=CH-蕎とp-位または。一位にあることが好ましく、ともに水素原子以外の場合はp-位および。一位にあることが好ましい。

非線形光学効果を高からしめるためには、分子 構造として大きな双極子を有することが必要であ り、この目的のために一般式(1)は、1アノ基、 カルボキンル基を同一炭素原子上に存在させる。

また、その分子分極が相互に干渉しあらためには共役系があることが望ましいが、共役長さが長くなると吸収極大が長波長側に伸び、入射光波長、あるいは第2高調波により損傷を生ずる恐れがある。このため、共役長はあまり長くではならない。

〜船式(↑)で表されるカルボッ酸としては、

例えば次の化合物を挙げることができる。

3-フェニル・2-ンノノブロスノン酸、3 コス・ジメチルア、イフェニルト を シア 2 コー・シャ・フェニルト を シア 2 コー・マーンで 5 エールア 2 コー・マーン 2 マーン 2 酸 ファニールト で 2 イン 2 酸 ファニールト 2 マーン 2 酸 ファニア 2 で 2 アーン 2 酸 ファニアルト 2 コー・アーン 2 で 2 アーン 2 アーン 3 ー 1 で 3 ー 1 で 3 ー 1 で 3 ー 1 で 3 ー 1 で 3 ー 1 で 4 で 5 で 6 で 7 アーン 数 ならびに それらの m ー および c ー 2 機 5 導体・

3 - (ドーメ・キシフェニル) - 2 - ンアノプロ パノン酸、3 - (ドーエトキシフェニル) - 2 -ジア・プロペ、ン酸、3 - (ドープロピルオキン フェニル) - 2 - シアノプロペノン酸。3 - (ド ・プチルオキンフェニル) - 2 - シアノプロペノ 酸、3 - 「ドーペ、チルオキンフェニル) - 2 シアンプロペノン酸、3 - (ド・ローハキンル オキンフェニル 1 ~ 2 ~ 、アノプロペンン酸、ト・(p ~ デカノキ ンフェール・~ 2 ~ シアノブウベノン酸ならびにそれらら n ~および(~ 置換誘導体:

3 - (p : アアノフェミル) - 2 - アアノブコド ノン酸。3 - (m - シアノフェニル - - 2 - シア ノブロドノン酸 - 3 - (n - シアノフェニル - -2 - シアノゴロベイン酸(

3 - (ローメチルサキンフェニル・・2 ・シア)

でロステン酸 3 - ・p - エキルオキンフェニル) - 2 - シアノでロペテン酸、3 - (p - プロピル オキンフェニル) - 2 - シアノブロペノン酸なら びにそれらのm - および o - 覆換誘導体:

3 - (p - アセチルセキンフェニル) - 2 - ジア・プロペノン酸 3 · (p - プロピオニルオキシフェニル) - 2 - ショノプロペノン酸、3 - (p - プタッイルセキシフェニル) - 2 - ショノプロペノン酸ならびごそれらのm - および o - 置換誘導体:

3 - (p・エトロコェニル)・2 - i アノブロベ ノン酸 3 - (m・ニトロフェニル) - 2 + シア ノブロベノン酸、3 - (o・ニトロコェニル)・ 1 - シアノブロベノン酸。

() ー 「p ー シメチルアミドフェニル」 ー レーシア ノブロイノン酸、3 ー 「p ー ジエチルア ミドフェ ュル) ー 2 ー ノアノブロベノン酸、3 ー (p ー ジ プロピルア、トラェニルトー2 ー ンアノブロベノ ン酸、3 ー 「p ー ジュチルアミドフェニル) ー 2 ー ノマノブロベノン酸ならびにそれらのm ー あら びの一置換誘導体;

3 - (p - アセチルアミノフェニル) - 2 - シア ノブロベノン酸、3 - (p - プロピオニルアミノ フェニル) - 2 - シアノブロベノン酸ならびにそ れらのm - および o - 置機誘導体:

きー(ドーメチルフェニル) - 2 - シアノブロベ ノン酸、3 - ドゥーエチルフェニル) - 2 - シア ノブロベノ・酸、きードゥープロピルフェニル) - 2 - ジア・プロベノン酸、3 - ドゥーフチルフ ェニル) - 2 - シアノブロベノン酸、ラードゥー ホーベンチャフェニル) - 2 - シアノブロベノン 酸。きード・コーベキシルフェニル) - 2 - シアノブロベ・ン酸 アノブロベ・ン酸、 3 - ドゥーデカジフェニル) - 2 - シア・プロベノン酸ならびにそれらのルー および・一度機誘導体は シア・フロニーシ酸誘導体:

2 - ンマノ カーフェニルー2 4 ーペンタジエン酸、8 - ンマノー5 「ロージメチルアをノフェニル) - 2、4 トペンタジエン酸、8 - シアノ・5 「ロージエチルアミノフェニル) - 2、4

ーペンタジエン酸、2 ーシアノー 5 ** ・ p ージブロビルアミノフェニル)・2 ** 4 ーペンタジエン酸、 5 ーシアノー 5 ー (p ージブチルアミノフェニル) ー 2 ** 4 ・ペンタジエン酸、2 ** > アノー 5 ー (p ーモッメチルア:ノフェニル 1 ー 2 , 4 ーペンタジエン酸、2 ーンアノー 5 ー (p ーアミノフェニル) ** 2 , 4 ーペンタジエン酸ならびにそれらのmーおよび c ー 置換誘導体:

2 - ノヤノーリー (p - * チルオキシフェニル)
- 2、4 - ペンタジエン酸、2 - シアノー 5 (p - エチルオキシフェニル) - 2、4 - ペンタ
ジエン酸、2 - ンアノー 5 - (p - プロピルオキ
シフェニル) - 2、4 - ペンタジエン酸、2 - ン
アノー 5 - (p - プチルオキンフェニル) - 2、
4 - ペンタジエン酸ならびにそれらのmーおよび
o - 置換誘導体:

2 ーンアノ・5 ー (pーメチルチオフェニル) ー
 2 . 4 ーペンタジエン酸 2 ーンアノー5 ー (pーエチルチオフェニル) ー2 4 ーペンタジエン酸、2 ーシアノー5 ー : pープコピルチオフェニ

2ーンアノー 5 ー (p ーメモルオキシカルボニルフェニル) - 2、 4 ーペンタラエン酸 2 ーラアノー 5 ー (p ーエテスオキ、カルボニルフェニル) - 2、 4 ーペンタジエン酸、2 ーンアノー 5 ー (p ープチルオキンカルボニルフェニル) - 2、 4 ーペンタジエン酸ならびにそれらのmーおよび。一面機誘導体:

2 ーンアノレ 5 ー (p-ジメチルアミドコエニル)

-2、4-ペンタジエン酸、2ーシアノー5ー (pージエチルアミドフェニル) -2、4ーペン タジエン酸、2ーシアノー5ー(pージプロピル アミドフェニル) -2、4ーペンタジエン酸、2 ーンアノー5ー(pージプチルアミトフェニル) -2、4ーペンタジエン酸、2ーシアノー5ー (pーモノメチルアミドフェニル) -2、4ーペ ンタジエン酸、2ーシアノー5ー(pーアミドウ エニル) -2、4・ペンタジエン酸ならびにそれ らのmーおよびの一置機誘導体;

2 ーンアノー5 ー (p・アセチルアミノフェニル) ー2、4 ーペンタジエン酸、2 - ミアノー5 ー (p ペロビオニルアミノフェニル) - 2、4 ー ペンタジエン酸ならびにそれらのmーおよび。一 置換誘導体:

2 ー・アノー 5 ー (p ・メチルフェニル) - 2 。 4 ーパンタジエン酸、2 ーンア ! 5 ー (p - エ チルフェニル) - 2 。4 ーコンタンエン酸、2 ー シアノー 5 ー (p ープロビルコニニル) - 2 。4 ・ハンタジエン酸、2 - ンアノーモー(p ープチ ルフェニル) - 2、 4 - ペンタジエン酸ならびに それらのm - および o - 置換誘導体などの置換フェニル - 2 - シアノ - 2、 4 - ペンタジエン酸誘 導体:

2ーシアノーフーフェニルー2、4、6ーペプタトリエン酸、2ーシアノーフー(pージメチルアシンフェニル)ー2、4、6ーペプストリエン酸、2ー・アノーフー(pージメチルアシンフェニル)ー2、4、6ーペプタトリエン酸、2ー・アノーフー(pージプロピルアシンフェニル)ー2、4、6ーペプタトリエン酸、2ー・アノーフー(pーモノリチルアシンフェニル)ー2、4、6ーペプタトリエン酸、2ー・アノーフー(pーモノリチルアシンフェニル)ー2、4、6ーペプタトリエン酸であるび。1、4、5ーペプタトリエン酸であるび。1、4、5ーペプタトリエン酸であるび。1、4、5ーペプタトリエン酸であるび。1、5ーペプタトリエン酸であるび。1、4、5ーペプタトリエン酸であるび。1、5ーペプタトリエン酸であるび。1、6ーペプタトリエン酸であるび。1、6ーペプタトリエン酸であるび。1、6ーペプタトリエン酸であるび。1、6ーペプタトリエン酸であるび。1、6ーペプタトリエン酸であるび。1、6ーペプタトリエン酸であるび。1、6ーペプタトリエン酸であるび。1、6ーペプタトリエン酸であるび。1、6ーペプタトリエン酸であるび

2 - シアノーマー(ローメチルサキシフェニル) - 2、 4、 ガーペプタトリエン酸、2 - シアノー マー(ローエチルナキシフェニル) - 2、4、 6 - ハブャトリエン酸、2 ーンアメーテー(カーブ ロビルオキンフェニル) - 2、4、6 - ヘブタト リエン酸、2 ーンアメーテー(レーブチルオキン フェニト) - 、、4、6 - ヘブタトリエ、酸なら びにそれらにm - および、- 道機誘導体:

2 - ジアノーマー(p - メチルチオフェニル)-2 : 4 : E - ハブタ・リエン酸、2 - ルアノーマ

(; - エチルチオウェニル) - 2、4、6 - ヘ プタトリエン酸、2 - シアノ- 7- (ロープロピルチオフュニル) - 2、4、6 - ヘプタトリエン酸、ビーシアノ- 7- ・ロープチルチェフェニル) - 2、4、6 - ヘプタトリエン酸ならびにそれらのm-および○一直機誘導体。

2 ーンマノー 7 ー (ローシアノフェニル) ー 2 。4 。 6 ーペプタトリエン酸ならびにそれらのmーおよび 0 一直換誘導体。

2 - シアメーマー(P - メチルオキシカルボニルフェニル) - 2、 4 - 5 - ヘプタトリエン酸、 3 - シアノーマー(P - エチルオキンカルボニルフェニュニー 2、 4 - 6、 ヘプタトリエン酸、 2 -

シアノ コー(p : プロビルスキンカルギニルデ ェニル) 2、4、6・ヘブタトリエン酸、2 シアノ・コーリア プチルボキンガルボニルフェ ニルト 2、4、6、ヘブタトリエン酸ならびに それらのm わよび (複換誘導体:

2 - シアノ・ユ (p - アセキルオキンフェニル) - 2、4 - 5 - ヘブタ・リエン酸 - 3 - コマナ ユー、ローアロビオニルギキンフェニル - - 3 - 4、5 - ペプタトリエン酸、2 - ィアノ・ユー (r - アタノイルギキンフェニル。- 2、4、5 - ヘプタトリエン酸ならびにm - およびの一直検 誘導体:

2-シアノーマー(pージメチルアミドフェニル) -2、4、6-ヘプタトリエン酸、2-シアノー マー(pージエチルアミドフェニル)-2、4、 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノーマー(pージ ジャコピルアミドフェニル)-2、4、6-ヘプ タトリエン酸、1-シアノーマー(pージプチル アミドフェニル)-2、4、6-ヘプタミリエン 酸、2-シアノーマー(pーモノメチルア:ドロ

ェニル) - 2、 4、 6 - ヘプタトリエン酸、2 -シアノー1ー(p - モノエチルアミドフェニル) - 2、 4、 6 - ヘプタトリエン酸ならびにそれら の m - およびゥー置換誘導体;

2 ーンアパー1ー (ローニトロフェニル) - 3。4、6 ートプタトリエン酸ならびにそれらのmーおよび o - 置換誘導体;

2-3アノーマー(pーメチルフェニル)- 2。
4、6- 1アタトリエン酸、2-シアノーマー
(pーエチルフェニル)- 2、4、6- ヘブマト
リエン酸、2--シアノーマー(pープロピルマェニル)- 2、4、6- ヘブタトリエン酸、2--シアノーマー(pープチルフェニル)- 2、1、6
- ヘブタトリエン酸ならびにそれらのエーおよび
o - 直接誘導体などのフェニル 置換-2、4、6
- ハブタト エン酸感導体:

3・ 3 - イン・リル、 - 2 - シアノプロベノン酸、 3 - イ5 - クロロー 3 エインドリル) - 2 ンアノプロベノン酸、 2 - シアノー 5 - (2 - インドリレ、 2 - メアノ・5 - (2 - イン・コレ、 2 - 4 エンタジェン酸、 2 - シアイ

-5-(3-インドリル) -2、4-ペンタジエン酸 2-ンアノー5-(5-クロロー3-インドリル) -2、4、6-ペアグーフー(3-インドリル) -2、4、6-ペアグーフー(3-インドリル) -2、4、6-ペアグーフー(2-インドリル) -2、4、6-ペアグーフー(5-クロロー3-インドリエン酸、2-ビリシンージーンで、4、6-ペアグーンでは、2-ビリシンージーンで、4、6-ペアグーンでは、3-ウェック・コンティンでは、3-ウェック・コンティンでは、3-ウェック・コンティンでは、3-ウェック・コンティンでは、3-ウェック・コンティンでは、4、6-ペアグールー2・シアノーは、4、6-ペアグールー2・シアノーは、4、6-ペアグールー3・シアノーは、4、6-ペアグールー3・シアノーは、4、6-ペアグールー3・シアノーは、4、6-ペアグールー3・シアノーは、4、6-ペアグールコンドリエン酸・

保養誘導体とは、尿素、わよび少なくとも尿素のアーク基の水素の一つがマルキル基。ヒドロキップルキル基。ハロアルキル基などで非対称に置換されたものを指す。好ましくは、尿素、1、1・フェチル尿素、1、1・フェチル尿素、1、1

ージメチロール尿素、エチル尿素をあげることができ、これらは市販のものをそのまま、あるいは 適宜、適当な溶媒から再結晶精製して用いること ができる。

本発明の固溶体は、一般式(1)で表されるカルボン酸と尿素誘導体とがモル比で1 5~5: 1から好まして形成される。

固溶体の形成は、溶融物 固相あるいは適当な 溶媒の中での混合により実施しうる。かかる溶媒 としては、エタノール、メタノールらのアルコー ル類、ジオキサン、テトラハイドロフランらの環 状エーテル類を好ましく挙げることができる。

また、融液から固溶体を形成する方法が操作性の観点からより好ましいが、化合物の安定性の観点から、あまり高温で行うのは好ましくなく、尿素誘導体の融点付近に設定することが、操作性からも安定性からも望ましい。

かくして得られたカルボン酸と尿素誘導体との 固溶体は、結晶の形態をとり、成形性に優れ、各 積素子に賦形することが可能であり、非線形光学

1. 728の水酸化ナトリウムを含む40 w水溶液にシアノ酢酸メチル2. 518を加え、さらに攪拌下にアーメトキシンンナムアルデヒド2. 768を加えて、85℃に加熱し、40時間攪拌を継続した。反応終了後、12Nの塩酸に加えて固体を回収した。

この固体をメタノール」を混合溶媒で再結晶し 目的物 2 . 7gを得た。このものの融点は、 2 3 0 ℃、元素分析値は、C 6 8 . 0 0 %、 B : 4 . 9 0 %、N : 5 . 9 9 %となり、計算値のC : a 6 8 . 1 0 %、H : 4 . 8 5 %、N : 6 . 1 1 % とよい一致を示した。

業外可視スペクトルの吸収極大波長は、3.7.5 nm (メタノール溶媒中)であった。

<u>参考観2「2-シアノー3-(4-ニトロケイ</u> <u>ヒ酸)(カルボン酸(2)。の合成</u>」

応用分野に適用することができる。

(実施例)

以下に実施例を用いて、本発明をさらに詳しく 説明する。なお、実施例中 %は特に断らない限 り 重量基準である。

また、実施例中、第2高調波発生の測定は、次のように行った。

まなわち、エス、ケー、ケルツ(S、K、 Kurtz)らによるジャーナル、オブ、アプラ イド、フィジックフ(J、「Arpl、Phys、) 39巻、3798頁(1968年)中に記載され ている方法に準拠して本発明の粉末に対して行っ た。入射光源として、Nd:YAGレーザ(2 KV/2Hェバルフ)の1、05gmの光線を使 用、ガラスセル中に充塡した粉末サンブルに照射 し、発生した緑色光を検知することにより行った。

代表的なカルボン酸の合成例

流を継続した。反応後、12 N塩酸に加え、沈殿を回収した。この固体をメタノールから、再結晶を2回繰り返し、収率51%で結晶を得た。

融点207℃、元素分析値は、C:55.91 %、H:2.93%、N:12.80%となり、 計算値のC:55.02%、H:2.75%、N: 12.84%とよい一致を示した。

1 max は、302 n m であった。

参考例3 『3 - (3、4 - ジメトキシフェニル) - 2 - ジアノブロベノン酸(カルボン酸(3)) の合成1

pーニトロペンでアルギヒド29、76gに代えて、3、4ージャトキンペンズアルデヒド25、38pを用いる以外は、参考例2と同様にかアノ酢酸メチルとの反応を水酸化ナトリウム水溶液中で行い、得られた固体をエタンールから再結晶を2回級り返して目的物19、ディ8を得た。

融点は206、1℃ 元素分析値は0:61、64%、H:4、78%、N=6、04%となり、計算値のC:51、79% H:

320

449

295

320

360

380

226

210

212

238

254

化学構造

< = C+ - C+ = C (SN) (CCH

* . CH = CF - CF = CF -

→ CF = C(CN)CGOH

4 1 8:00-4 1 To have broken upon

 $\epsilon = (F_* \circ F_*) \circ \epsilon = \circ F_*$

1 (H = 01/4 × 000H 2 (E) = 010N)000H

1 - . R = 1.CN) COOH

F " (F,C); + 4 " > CF = C:CH)COCH

4. 9 6 %、N:E、C:%とよい一致を示した。 フ*** は、353mmであった。

 赤外吸収スペクトルには、液数 2、 2 2 1 (m) 1
 10 1 基 1、 5 3 8 m - 1、 5 7 8 m 1、
 1、 5 1 2 m 1 にペンゼン環ならびに共役工重結 合の存在を認めた。

<u> 参表例 4 ~ ・『名種カルゼン館 『カルボン酸 4 ~ 1 0)』の名成』</u>

参考例3と同様な方法で第1表に示す各種カル ボン酸(カルボン酸(4~9) (それぞれ参考 例4~10に対応する)を合成した。

(以下余白)

カルボ シ**酸者** 号

更施例」『固溶体の形成(形成方法(A))』 参考例:で得られたカルボン酸(1)2.0g と1、1ージメチル尿素2.0gを粉末でよく混ぜ合わせ、エタノール60配に加熱溶解し、均一溶液を室温まで冷却することで4.0gの黄色結晶を得た。

この固体を粉砕し第2高調波発生能を調べたと ころ、尿素の約3倍の強度を示した。

<u>実施例 2 『固密体の形成(形成方法(B))』</u> 参考例 1 で得られたカルボン酸(1) 2、 0 g と1、 1 ージメチル尿素 2、 6 g を粉末でよく混 ぜ合わせ、これを1 1 0 にに1 0 分離置した。

混合系は、均一な液状となり室温に治知すると 結晶固体が折出した。

この結晶をよく粉砕して第2高調波発生能を調べたところ。尿素の約3倍の強度を示した。

実施<u>知る~1.1.1</u>医疫体の形成)

実施例1の形成方法(A)または実施例2の形成方法 B)で第2表のカルボン酸番号のカルボ 砂上は素点導体とこ間溶体を作成し、その第2 高調波(SHG)発生能(対尿素比)を調べた。

結果を第2表に示す。

なお、第2表中、尿素誘導体間の「C」は、 1、1ージメチル尿素を、「D」は1、1ージエ チル尿素を、「E」は尿素を示す。また、「モル 比」は尿素誘導体/ カルボンを示す。

第2表

95 2 42					
実施例	カルボン 酸番号	尿粪誘導体	モル比	形成方法	SHC 発生能
3	1.0	C	0.5	В	15
4	3	C	0.8	В	3
5	4	5	2.8	A	2
6	2	1	3.0	В	8
7	; 5	-	1.7	A	5
8	: : 6	2	3.5	В	8
9	-	2	1.2	3	3
: 0	3	! 5	2.4	' В	5
: :		5	4.0	В.	9

〔発明の効果〕

本発明のシアノ基を含む各種カルボン酸と尿素 誘導体の反転対称性のない固溶体は、非線形光学 効果が大きいので光データ処理、情報処理または 光通信システムにおいて用いられる光スイッチは あるいは光信号演算処理に用いられる光双安定 ア、光スイッチなどの素子として広く利用するこ とができる。

> 特許出願人 帝 人 株式会社 代理人 弁理士 白 井 重 隆